

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84103167.7

51 Int. Cl.³: D 21 C 9/00
C 08 L 1/02

22 Anmeldetag: 22.03.84

30 Priorität: 28.03.83 US 479555

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Deutsche ITT Industries GmbH
Hans-Bunte-Strasse 19 Postfach 840
D-7800 Freiburg(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE

71 Anmelder: ITT INDUSTRIES INC.
320 Park Avenue
New York, NY 10022(US)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR GB IT LI LU NL SE AT

72 Erfinder: Herrick, Franklin Willard
1125 Olympic Avenue
Shelton, Washington 98584(US)

74 Vertreter: Morstadt, Volker, Dipl.-Ing.
c/o Deutsche ITT Industries GmbH Patent/lizenzabteilung
Postfach 840 Hans-Bunte-Strasse 19
D-7800 Freiburg/Brsg.(DE)

54 Redispergierbare mikrofibrillierte Cellulose.

57 Es wird eine redispergierbare mikrofibrillierte Cellulose hergestellt, in dem zu einer flüssigen Dispersion derselben ein Zusatz zugefügt wird, der in der Lage ist, weitgehend die Ausbildung von Wasserstoffbindungen zwischen den Cellulosefibrillen zu verhindern. Die resultierende Cellulose besitzt nach dem Trocknen eine Viskosität in Wasser, die mindestens 50% der Viskosität einer entsprechenden Konzentration der ursprünglichen mikrofibrillierten Cellulose in Wasser entspricht.

EP 0 120 471 A2

F.W. Herrick 22

R 100 EP

Dr.Rl/bk

13. März 1984

- 1 -

Redispergierbare mikrofibrillierte Cellulose

Die Priorität der Anmeldung Nr. 479 555 vom 28. März 1983 in den Vereinigten Staaten von Amerika wird beansprucht.

5 Die Erfindung betrifft redispergierbare mikrofibrillierte Cellulose und ein Verfahren zur Herstellung mikrofibrillierter Cellulose, die getrocknet und redispergiert werden kann.

10 Mikrofibrillierte Cellulose ist eine natürliche Cellulose, bei der die Cellulosefasern durch wiederholten Durchgang durch einen Homogenisator zur Ausbildung von Fibrillen und Mikrofibrillen aufgeschlossen und zerfasert wurden. Mikrofibrillierte Cellulose ist durch einen sehr hohen Wasserrückhaltewert, einen hohen Grad an chemischer
15 Zugänglichkeit und der Fähigkeit zur Bildung von stabilen Gelen in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln gekennzeichnet. Ihre Herstellung und Eigenschaften ist in der US-PS 43 74 702 beschrieben, eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten sind in den US-PSen 43 41 807
20 und 43 78 381 aufgezeigt.

Eine Dispersion von mikrofibrillierter Cellulose in Wasser ist ein Gel mit pseudoplastischen oder thixotropen Viskositätseigenschaften. Beim Trocknen werden
25 jedoch die Eigenschaften der Cellulose merklich verändert. Ihre Dispergierbarkeit, Hydratation- und Viskoseeigenschaften gehen verloren oder werden zumindest merklich verringert, und zwar in Abhängigkeit von der Schärfe der Trocknung. Mikrofibrillierte Cellulose besitzt eine
30 Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in Lebensmitteln, Kosmetika und medizinischen Produkten, wobei

es vorteilhaft wäre, wenn Cellulose eingesetzt werden könnte, die sich trocknen läßt und dann ohne Verlust der Viskosität oder anderer Eigenschaften redispersiert werden kann. Bei anderen Anwendungen wäre es vorteilhaft, 5 Verkrustungen und physikalische Zerstörung zu vermeiden, was, wie sich gezeigt hat, beim Trocknen geschehen kann.

Die Fähigkeit, nach dem Trocknen oder der Hydratation erneut Wasser aufzunehmen, ist ein Ziel bei vielen Hydratisierten Stoffen, sowohl Cellulose als auch Nichtcellulose. 10 Es ist insbesondere ein angestrebtes Ziel bei vielen Lebensmitteln und Medikamenten, die, einmal entwässert, schwierig oder gar nicht rückhydratisiert werden können. Im Falle von herkömmlicher Cellulosepulpe weiß man, daß 15 der Trockenvorgang die chemische Reaktivität und Fähigkeit zur Wasseraufnahme der Pulpe verringert. Es ist ferner in der Zellstofftechnik bekannt, daß bestimmte Zusätze dazu verwendet werden können, die beim Trocknen auftretenden Zwischenbindungen zwischen den Fasern zu verringern. 20 Derartige Zusätze werden der Pulpe vor dem Trockenvorgang zugesetzt, um die Energie zu verringern, die zur Auffaserung der Pulpeplatten, d.h. zur Trennung der trocknenen Fasern zur Verwendung von z.B. in Pulpeflocken, erforderlich ist. Derartige Mittel sind im allgemeinen kationische Oberflächenbehandlungsmittel wie 25 Quartäramine von Fettsäuren, die in geringen Mengen wirken. Siehe z.B. Svensk Papperstidning, Kolmodin et al Nr. 12, Seiten 73 bis 78, 1981 und US-PS 41 44 122. Die Oberfläche von mikrofibrillierter Cellulose ist jedoch wesentlich 30 größer als die von gewöhnlichen Holzzellstofffasern, und zwar in der Größenordnung von 1000 mal so groß, und damit ist das Problem der Verhornung und der physikalischen Zerstörung beim Trocknen bei ihr wesentlich größer und bedeutender.

35 Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen, Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst die Aufgabe, eine trockene mikrofibrillierte Cellulose bereit-

F.W.Herrick 22

R 100 EP

zustellen, die beim Trockenvorgang weitgehend unverändert bleibt und danach rehydratisiert und in Wasser redispersiert werden kann zu einer Viskosität, die im wesentlichen der der ungetrockneten mikrofibrillierten Cellulose entspricht. Ferner wird ein wirtschaftliches Verfahren angegeben, durch das irreversible Veränderungen vermieden werden können, die beim Trocknen von mikrofibrillierter Cellulose auftreten.

- 10 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren, bei dem mikrofibrillierte Cellulose in einem Fließstoff suspendiert ist und in diesem Zustand getrocknet wird, wobei in der Suspension eine Verbindung enthalten ist, die das Ausbilden von Bindungen zwischen den Cellulosefibrillen
- 15 weitgehend verhindert. Das Produkt ist damit eine getrocknete mikrofibrillierte Cellulose, die nach dem erneuten Dispergieren in Wasser eine Viskosität von mindestens 50% der Viskosität einer entsprechenden Konzentration an mikrofibrillierter, in Wasser dispergierter
- 20 Cellulose vor dem Trocknen besitzt.

Man nimmt an, daß der Mechanismus, durch den ein Zusatz zu einer redispersierbaren mikrofibrillierter Cellulose führt, darin besteht, daß eine Verhornung oder Trockenspannung der Cellulose durch Wasserstoffbindungen verhindert* Der Zusatz bildet Wasserstoffbindungen oder Komplexe mit den Cellulosefibrillen und verhindert somit eine Bindung derselben untereinander und damit die Bildung eines schwierig hydratisierbaren Produktes. In der Gegenwart des Zusatzes bleiben die Cellulosefibrillen für

25 das Wasser zugänglich und lassen sich leicht unter Ausbildung von hochviskosen Dispersionen rehydratisieren. Der Zusatz sollte deshalb eine Verbindung sein, die in der Lage ist, Wasserstoffbindungen zwischen den Cellulose-

30 fibrillen weitgehend zu verhindern. Er sollte auch weder

35

* wird

F.W.Herrick 22

R 100 EP

mit der Cellulose reagieren noch bei der Trockentempera-
tur eine merkliche Flüchtigkeit besitzen. Es wurde eine
große Anzahl organischer und anorganischer Zusätze,
sowohl flüssig wie fest, geprüft und bestimmte Verbindungen
5 mit den geforderten Eigenschaften zur Herstellung von
redispergierbarer mikrofibrillierter Cellulose wurden
gefunden. Man hat ferner festgestellt, daß die Zusätze
in merklichen Mengen benutzt werden müssen, im allgemeinen
mindestens in einem Anteil von der Hälfte des Trockenge-
10 wichts der mikrofibrillierten Cellulose und vorzugsweise
mindestens in der gleichen Menge wie diese. Zu den ge-
eignetsten Zusätzen zählen Polyhydroxyverbindungen, ein-
geschlossen insbesondere Kohlenwasserstoffe oder deren
Verbindungen, selbstredend andere als Cellulose selbst,
15 wie Glykole, Zucker, Stärke, Oligo- und Polysacharide,
Tangextrakte und Abkömmlinge von Kohlenwasserstoff-
und Glykolverbindungen. Unter Abkömmlichen versteht
man dabei substituierte oder Reaktionsprodukte von
Kohlenwasserstoffen oder Glykolen aus der ersten Stufe,
20 die ihre Polyhydroxifunktion und ihre Kohlenwasserstoff-
oder Glykoleigenschaften noch besitzen. Geeignete Glykole
schließen Äthylen-, Propylen-, Dipropylen und Butylenglykol
ein sowie ferner Glycerin und niedermolekulare Glykol-
polymere wie Polyglykole und Glykolabkömmliche wie
25 Triäthanolamin. Geeignete Zucker sind solche mit 5 und
6 C-Atomen wie Glukose, Dextrose, Mannose und Galactose
sowie ferner Disacharide wie Sucrose und Lactose, ferner
Zuckeralkohole wie Mannitol und Sorbitol. Geeignete Kohlen-
wasserstoffabkömmlinge sind die Bisulfitaddukte der ge-
30 wöhnliche Zucker wie z.B. Natriummannosebisulfit und
Natriumglukosebisulfit, Zuckersäuren^{wie} Aldonsäuren, Sacharin-
säuren und Uronsäuren, ferner die große Gruppe von Acetal-
derivaten von Zuckern wie z.B. Methylglukosid. Bestimmte,
große Mengen an Zuckern, Pektinen oder Pflanzen gummi-
35 enthaltenden Lebensmitteln sind ebenso geeignet wie z.B.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Früchte, Gemüsebrei und fettarme Trockenmilch. Andere geeignete Kohlenwasserstoffderivate sind Carboxymethyl- und Hydroxyäthylstärke, Carboxymethyl- und Hydroxyäthylcellulose sowie Methyl- und Äthylcellulose. Ein sehr effektiver und wirtschaftlicher Polyhydroxyzusatz ist Sucrose, ein Disacharid, das leicht als wasserfreier Komplex mit mikrofibrillierter Cellulose getrocknet werden kann .

Zusätzlich zu den Polyhydroxyverbindungen können auch Alkalimetallsalze von Boraten, Polyboraten, Phosphaten und Polyphosphaten eingesetzt werden, obgleich sie nicht die gleiche Wirkung zeigen wie Polyhydroxyverbindungen. Ferner haben sich bestimmte aprotische Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxyd oder Dimethylacetamid und Dimethylformamid als wirkungsvolle Zusätze erwiesen. Diese Lösungsmittel sind Bestandteile von Lösungssystemen für Cellulose (siehe z.B. US-PSen 40 76 933 und 43 02 252). Man nimmt an, daß die anorganischen Salze und aprotischen Lösungsmittel Komplexe mit der Cellulose oder den Hydroxylgruppen bilden und somit Wasserstoffbindungen verhindern.

Die besten Zusätze sind im allgemeinen Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht. Bei angenähert gleichem Gehalt an mikrofibrillierter Cellulose und Zusatz beeinflussen Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht die Viskositätseigenschaften der Dispersion nicht. Zusätze mit höherem Molekulargewicht wie z.B. Carboxymethylcellulose oder Hydroxyäthylcellulose erhöhen entsprechend ihrer Konzentration und ihrem Molekulargewicht die Viskosität, derartige Mischungen redispergieren jedoch sehr schön, was zeigt, daß die Molekulargröße die Bildung von Wasserstoffbindungen mit mikrofibrillierter Cellulose beim Trocknen nicht verhindert, was andererseits wiederum

F.W.Herrick 22

R 100 EP

die mikrofibrillierte Cellulose davor bewahrt, Bindungen mit sich selbst einzugehen.

5 In den oben genannten, die Verwendung von mikrofibrillierter Cellulose betreffenden US-PSen 43 41 807 und 43 78 381 wird auf die Herstellung von mikrofibrillierter Cellulose mit Mischungen aus Glycerin und Wasser und auf den Zusatz von bestimmten hydrophilen Polymeren zur Unterstützung des Prozesses der Fibrillierung der Cellulose bezug ge-
10 nommen. Es wird auch der Zusatz von derartigen Lebensmittelzusätzen wie Rohrzucker zu bestimmten mikrofibrillierten Celluloseansätzen offenbart. Man findet jedoch weder einen Hinweis auf das Trocknen von Cellulose in Anwesenheit derartiger Zusätze noch wird in diesem Patent er-
15 kannt und davon Gebrauch gemacht, daß diese Zusätze in der Lage sind, eine irreversible Modifikation beim Trocknen von mikrofibrillierter Cellulose zu verhindern.

Die zur Erzielung einer redispergierbaren mikrofibrillierten
20 Cellulose erforderliche Menge an Zusatz hängt wesentlich von der Art des Zusatzes, dem Grad der Mikrofibrillierung der Cellulose, dem Trocknungsgrad und der Art des Trocknungsprozesses ab. Wird der Zusatz dazu benutzt, die Redispersion zu unterstützen, so variiert im allgemeinen
25 die Menge von der Hälfte bis zur zweifachen Gewichtsmenge der Cellulose. Soll der Zusatz die Hauptkomponente des Produktes sein, so kann seine Menge das zweifache an Cellulosegewicht überschreiten. Der Zusatz kann in der Aufschlammung der mikrofibrillierten Cellulose unter-
30 gemischt oder in ihm gelöst werden, er kann auch der flüssigen Suspension der faserförmigen Cellulose vor der Mikrofibrillierung in dem Homogenisator zugefügt werden. Der Vorteil der Beimischung des Zusatzes zur Cellulose vor der Mikrofibrillierung ist der, daß dadurch die Kosten

F.W.Herrick 22

R 100 EP

der Homogenisierung verringert werden, wenn das Verfahren unter Verwendung von Rohmaterial in Form trockener Holzpulpe aubläuft. Cellulosepulpen, die zuvor nicht getrocknet worden waren, sogenannte nie-getrocknete Pulpen, sprechen auf die Homogenisierung besser an als getrocknete Pulpen. Trocknen der Pulpe in Gegenwart des Zusatzes verhindert bestimmte Trocknungsspannungen und entspricht einer Anzahl Durchgänge durch den Homogenisator. Man erhält z.B. die gleichen Viskositätseigenschaften bei einer mit einem Zusatz behandelten trockenen Pulpe und einen fünffachen Durchgang durch einen Homogenisator wie bei einem zehnfachen Durchgang von herkömmlicher getrockneter Pulpe, aus der hochviskose mikrofibrillierte Cellulose erzeugt werden soll.

Die faserförmige bzw. mikrofibrillierte Cellulose kann nach einem der herkömmlichen Trocknungstechniken getrocknet werden. Trocknungen zwischen 25 und 105°C unter normalen oder verschärften Bedingungen und sowohl Gefriertrocknung wie Sprühtrocknung wurden experimentell durchgeführt. Trocknung bei Raumtemperatur ist bei vielen Zusätzen nicht wirkungsvoll, da Wasser als Hydrat zurückgehalten wird. Eine Trocknungstemperatur von 50 bis 70°C ist die günstigste und entspricht den Temperaturen, die beim Trocknen vieler Lebensmittelprodukte benutzt wird, bei denen mikrofibrillierte Cellulose große Anwendung findet.

Mikrofibrillierte Cellulose wird üblicherweise als flüssige Dispersion oder Suspension hergestellt, die weniger als 10 Gew.% Cellulose, üblicherweise 1 bis 6 Gew.%, enthält. Die spezifische Konzentration hängt davon ab, ob zerkleinerte oder unzerkleinerte Pulpe bzw. ob gewerbliche oder laboratoriumsmäßige Homogenisatoren bei der Herstellung der mikrofibrillierten Cellulose verwendet werden.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Falls nicht anders angegeben, erfolgt die Herstellung der mikrofibrillierten Cellulose wie in der US-PS 43 74 702. Wie dort ausgeführt, passiert eine fließfähige Suspension von fasriger Cellulose eine Öffnung mit schmalen Durchmesser, in der sie einen Druckabfall von mindestens 22.685 KPa sowie einer Scherwirkung bei hoher Geschwindigkeit und einem nachfolgenden, die hohe Geschwindigkeit herabsetzenden Anprall ausgesetzt wird. Der Durchlauf der Suspension durch die Öffnung wird bis zur Erzielung einer weitgehend stabilen Cellulosesuspension wiederholt. Die resultierende mikrofibrillierte Cellulose ist durch ein Wasserrückhaltevermögen von über 280%, ein Absetzvolumen nach 60 Minuten in einer 0,5 Gew.-%igen Suspension in Wasser von mehr als 60% und einer durch Hydrolyse bei 60% in einer einmolaren Salzsäure gesteigerten Abbaurate von mindestens dem doppelten Wert wie bei Cellulose, die einen Mahlgrad von 50 mmml (kanandischer Standardmahlgrad) aufweist, gekennzeichnet. Die getrocknete mikrofibrillierte Cellulose nach der vorliegenden Erfindung ist charakterisiert durch ihre Fähigkeit, mindestens 50% ihrer ursprünglichen Viskosität in Wasser wiederzuerlangen. Die Viskosität wird dabei zur Kennzeichnung herangezogen, da sie ein genaues Maß für die Fähigkeit zur Ausbildung von hydratisierten Strukturen von Kohlenwasserstoff ist. Ohne einem Zusatz nach der Erfindung gewinnt die mikrofibrillierte Cellulose von höchstens 2 bis maximal 20% ihrer ursprünglichen Viskosität nach dem Trocknen zurück, wiederum abhängig von der Strenge der Trocknung. Bei Anwendung der Erfindung beträgt die Rückgewinnung 75% und in manchen Fällen nähert sie sich 100% der ursprünglichen Viskosität.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Falls nicht anders angegeben, sind alle Teil- und Prozentangaben in Gewichtsmengen.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Beispiel 1

20,8 l von 2%iger mikrofibrillierter Cellulose wurde aus Southern Pine-Sulfitpulpe hergestellt. Um die Faserlänge auf 0,7 mm zu reduzieren, wurde die Pulpe trocken zerschnitten. Ein kleiner Gaulin-Homogenisator bei einem Druck von 55 MPa angewendet. 12 l von 0,8%iger mikrofibrillierter Cellulose (96 g Cellulose) aus einem vorhergehenden Ansatz wurde als suspendierendes Mittel für weitere 320 g getrockneter Pulpe (340 g als Ganzes, 6% Feuchtigkeit) und 8760 ml deionisiertes Wasser verwendet. Die verdünnte Aufschlammung von mikrofibrillierter Cellulose (12 l) wurde in einen Vorratsbehälter gebracht und sowohl der Homogenisator als auch die Speisepumpe in Gang gesetzt. Der Druck wurde auf 55 MPa eingestellt. Die im Trockenzustand zerkleinerte Pulpe (340 g) wurde in 4 l Wasser aufgeschlämmt, mit dem restlichen Wasser (4760 ml) und der verdünnten mikrofibrillierten Cellulose in mehreren Anteilen gemischt, die alle dem System über den Vorratsbehälter zugeführt wurden. Dieser Vorgang dauert ca. 20 Minuten und die Temperatur stieg auf 70°C. An diesem Punkt setzte das Timing ein, so daß die eingesetzte Pulpe 10 mal den Homogenisator passierte. Die Prozeßtemperatur wurde durch Kühlwasser auf 75 bis 85°C eingestellt. Die Durchpumprate durch den Homogenisator wurde mit 5 l/min angenommen. Sie wurde durch Messungen bei etwa 2,5 und 8 Durchgängen und der entsprechend eingestellten Gesamthomogenisierzeit bestätigt. Im vorliegenden Beispiel betrug die Gesamthomogenisierzeit für 10 Durchgänge 42 Minuten. Das gewonnene Endprodukt hatte ein Volumen von 16 l mit 2,02% Feststoffgehalt. Der Rückstand im Apparat betrug 5 l, der jedoch weitgehend durch Verdünnen und Ausschwenmen mit Wasser rückgewonnen werden konnte und als suspendierendes Mittel für die nächste Folge diente. Das Produkt besaß bei 22°C die folgenden Viskositätseigenschaften (gemessen mit einem schreibenden

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Viskosimeter):

	<u>Scherrate, sec⁻¹</u>	<u>Viskosität, MPa's</u>
	100	1366
5	500	402
	1000	248

Nach der Verarbeitung der Celluloseaufschlammung und dem Homogenisatordurchgang wurde die mikrofibrillierte Cellulose auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem entsprechenden verschlossenen Behälter gelagert. Vor dem Testen oder der Probenahme wurde jedes mal sorgfältig gemischt oder geschüttelt. Der Feststoffgehalt an mikrofibrillierter Cellulose wurde durch 18 stündiges Trocknen bei 80° in einem Intensivofen, gefolgt von 2 weiteren Stunden bei 105°C an 10 bis 20 g schweren Proben bestimmt.

Zur Bestimmung der Wirkung des Zusatzes wurde ein einfacher Test vorgenommen. Dieser bestand darin, 400 g an 2%iger mikrofibrillierter Cellulose (8 g Feststoff) mit 8 g Zusatz auf Trockenbasis zu mischen. Die Viskosität der Mischung wurde aufgezeichnet. Danach wurden trockene Filme hergestellt, da die Trockenrate und die Spannung der Filme an verhältnismäßig kleinen Proben kontrolliert werden kann. Die Filme wurden in kleine Quadrate zerschnitten und zusammen mit 2%iger mikrofibrillierter Cellulose Feststoff in Wasser redispergiert. Sofern nicht anders angegeben, wurde dieser im Beispiel 2 näher erläuterte Test bei allen Beispielen vorgenommen.

30

Beispiel 2

Unterschiedliche Mengen von Rohrzucker wurde dann zu 2%igen Dispersionen von mikrofibrillierter Cellulose, hergestellt nach Beispiel 1, zugefügt. Zur Herstellung von getrockneten Filmen wurden ca. 90 g der Dispersion auf eine polierte

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Stahlplatte (25 x 36 cm) aufgebracht. Mit Hilfe eines Balkens aus rostfreiem Stahl, der auf eine Höhe von 2,5 mm über der Platte angeordnet war, wurde das Material auf eine rechteckige Fläche von 16 x 22 cm verteilt.

- 5 Diese gleichmäßige Schicht wurde dann bei 60° 2 Stunden lang in einem Unterluftofen getrocknet. Der resultierende trockene Film besaß eine Stärke von 0,04 bis 0,08 mm, je nach dem Gehalt an Zusatz, und wurde in einer Plastikhülle bis zu den Test gelagert. Unter diesen Bedingungen
10 lag die Filmfeuchtigkeit bei ca. 5%.

- Sowohl in diesem wie den folgenden Beispielen wurden entsprechend hergestellte Filme in Stücke von 2 x 2 cm zerschnitten und zur Erzeugung einer 2%igen Dispersion von
15 mikrofibrillierter Cellulose Wasser zugefügt. Es wurde z.B. eine Dispersion aus mikrofibrillierter Cellulose und Rohrzucker im Verhältnis 50:50 durch Zugabe einer 4,2 g Probe von mikrofibrillierter Cellulose/Rohrzucker zu 95,8 g Wasser hergestellt. Die 100 g Probe wurde dann bei
20 Raumtemperatur und mäßiger Umdrehung in einem Mischer 10 Minuten durchgerührt. Die Viskositätsmessung in einem schreibenden Viskosimeter erfolgte bei Raumtemperatur (22 bis 24°C). Die Viskosität bei einer Scherrate von 1000 sec^{-1} wurde zum Vergleich der Eigenschaften der
25 mikrofibrillierten Cellulosedispersionen herangezogen. Tabelle 1 vergleicht die Viskosität der Dispersionen vor und nach dem Trocknen von verschiedenen Anteilen an Rohrzuckerzusatz bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle I

Probe	MFC*/Rohrzucker	Viskosität Original Dis- persion MPa*s,1000 sec ⁻¹	Trocknung °C	Viskosität Redisperison MPa*s,1000 sec ⁻¹	
5	1	100/0 (Vgl.)	226	60	38
	2	16.5/83.5	236	60	282
	3	66.7/33.3	224	60	199
	4	50.0/50.0	224	25	228
10	5	66.7/33.3	201	60	154
	6	50.0/50.0	176	60	185

* MFC = mikrofibrillierte Cellulose

15 Die Tabelle zeigt, daß eine Mischung von MFC/Rohrzucker, Verhältnis 50/50 (feucht) bei 60° ohne Verringerung der Viskosität des redispergierten Produktes getrocknet werden kann (Trocknen bei 25°C dauert zulange). Rohrzucker in Mengen über 50/50 ergibt eine vollständige redispergier-

20 bare MFC hoher Viskosität, Mengen an Rohrzucker unterhalb 50/50 ergibt eine redispergierte MFC mit etwas Viskositätsverlust. Optimale Mengen an Rohrzucker reichen von 33% bis 200% gezogen auf Gewicht der Cellulose.

25 Beispiel 3

Eine Reihe weiterer Tests wie in Beispiel 2 wurde unter Verwendung von Glycerin anstelle von Rohrzucker als Zusatz durchgeführt. Sämtliche Proben wurden bei 60°C getrocknet. Obgleich wasserfreies Glycerin nach 2 Stunden bei 60°C

30 keinen Gewichtsverlust zeigte, wurde dennoch ein geringer Glycerinverlust durch die Anwesenheit von Wasser während des Trockenvorgangs dieser Tests bewirkt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle II

	Probe	MFC/Glycerin	Viskosität	Viskosität
			Original Dispersion MPa*s, 1000 sec ⁻¹	Redisperion MPa*s, 1000 sec ⁻¹
5	1	50/50	228	182
	2	28.5/71.5	222	*
	3	16.5/83.5	219	*
10	4	80/20	226	62
	5	66.7/33.3	226	188
	6	50/50	226	200
	7	66.7/33.3	226	201
15	8	66.7/33.3	193	119
	9	50/50	189	191

* MFC redispergiert, die Filme blieben jedoch infolge Über-
 20 schuß an Glycerin klebrig.

Wie schon im Fall von Rohrzucker zeigt die Tabelle II, daß
 eine 50/50 von MFC/Glycerin bei nur geringer Wirkung auf
 die Viskosität getrocknet werden kann. Bei Anteilen über
 25 70% wird die Trocknung der Dispersionen schwierig. Liegt
 der Anteil an Glycerin unter 33% so treten geringe Visko-
 sitätsverluste auf. Die optimalen Glyceringehalte liegen
 zwischen 40 und 60% des MFC-Gewichtes. Diese Ergebnisse
 lassen sich wieder mit der Probe 1, dem Vergleich in
 30 Tabelle I, vergleichen.

Beispiel 4

Die Tests aus den Beispielen 2 und 3 wurden mit Äthylen-
 glycol und Propylenglycol als Zusätze wiederholt. Wiederum
 35 wurden die redispergierten Mischungen bei 60°C getrocknet.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle III

Probe	MFC/Glycol	Viskosität Original Dispersion MPa's ,1000 sec ⁻¹	Viskosität Redisperion MPa's, 1000 sec ⁻¹
5	<u>Äthylen- glycol *</u>		
1	66.7/33.3	224	71
10	2 50/50	224	337
	<u>Propylen- glycol*</u>		
3	66.7/33.3	191	180

15 * Äthylenglycol und in geringerem Maße Propylenglycol erleiden aufgrund ihrer Flüchtigkeit beim Trocknen in Gegenwart von Wasser Verluste. Damit zeigen die Ergebnisse bei höheren Glycolwerten keine wesentlichen Viskositätsvergleichswerte.

20

Diese Glycole liefern dispergierbare trockene MFC bei 50/50 und höheren MFC/Glycol-Verhältnissen. Der Äthylen-glycolverlust beim Trocknen bei 60° wirkt sich bei den niedrigeren Werten weniger aus.

25

Beispiel 5

Vergleichstests wurden mit anderen Zuckern als Rohrzucker und mit Zuckerabkömmlingen durchgeführt. In allen Beispielen lagen Verhältnisse von 50/50 an MFC/Zusatz bei 30 2%igen MFC-Dispersionen vor. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV enthalten.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle IV

Probe	Zusatz	Viskosität Original Dispersion MPa's. 1000 sec ⁻¹	Viskosität Redisperion MPa's, 1000 sec ⁻¹
5			
1	Dextrose (Glucose)	256	250
2	Galactose	180	205
3	Na-Glucoheptonat	195	244
10	4 Sorbitol	195	191
5	5 Mannitol	250	187
6	6 Xylose	183	209
7	7 Methyl-a-D Glucosid	176	218

15

Sämtliche Zusätze nach Tabelle IV ergeben eine außerge-
wöhnlich glatte Redisperion von getrockneter mikrofi-
brillierter Cellulose bei Verhältnissen von 50/50 an
20 MFC/Zusatz. Die Veränderung in der Viskosität der Origi-
naldispersion war weitgehend das Ergebnis der Anwendung
von unterschiedlichen Ansätzen von 2%iger MFC. Als Ver-
gleich ist wieder die Viskosität der 2%igen MFC-Ver-
gleichsdispersion, Probe 1, Tabelle I, als zusatzlose
25 Vergleichssubstanz zu nennen.

Beispiel 6

Die folgenden Tests wurden mit 2%igen MFC-Dispersionen
mit einer Vielzahl von Zusätzen, eingeschlossen Stärke,
30 einem Glykol und anorganischen Salzen durchgeführt. Die
Mengenverhältnisse betrugen wiederum 50/50 an MFC/Zusatz.
Die Ergebnisse sind in Tabelle V aufgeführt.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle V

	Probe	Zusatz	Viskosität Original Dispersion MPa's, 1000 sec ⁻¹	Viskosität Redisperion MPa's, 1000 sec ⁻¹
5	1	kein Vgl.	226	38
	2	lösl.Stärke (Kartoffel)	213	160
10	3	Dipropylen- glycol	187	277
	4	Trinatrium- phosphat	230	139
15	5	Dinatriumhydro- genphosphat	217	143
	6	Natrium- perborat	238	135

20

Stärke erwies sich als besonders wirkungsvoller Zusatz. Obgleich die Viskosität der Redisperion auf etwa 160 MPa's reduziert war, war die Redisperion ziemlich glatt und ergab ein stabiles Gel. Bestimmte Alkalimetallsalze von Phosphaten und Boraten sind teilweise wirkungsvoll. Di-
propylenglycol scheint mit der MFC zu reagieren.

Beispiel 7

Verschiedene Lebensmittel wurden als Zusätze zu 2%igen MFC-Dispersionen verwendet, alle in einem Verhältnis von 50/50 an MFC/Zusatz. Die Filme wurden bei 60°C getrocknet, die Ergebnisse sind nachstehend angeführt.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle VI

	Probe	Zusatz	Viskosität Original Dispersion MPa's, 1000 sec ⁻¹	Viskosität Redisperion MPa's, 1000 sec ⁻¹
5				
	1	Trocken- magermilch	197	201
10	2	gek.Apfel- brei	160*	158
	3	gek.Karotten- brei	150*	146
	4	Dextrin	189	152

15 * Diese Viskositätswerte sind Schätzwerte, extrapoliert aus der Viskosität der die Grundlage bildenden 2%igen MFC-Mischungen.

20 Trockenmagermilch enthält das Disacharid Lactose, während Äpfel und Karotten einerseits Pektin und andererseits Gummiharze und Zucker enthalten. Dextrin ist hydrolisierte Stärke von niedrigem Molekulargewicht. Alle vier Zusätze ergaben in unterschiedlichem Maße Redisperionen der MFC.

25 Beispiel 8

Einer 2%igen MFC-Dispersion wurden unterschiedliche Cellulosen, aus natürlichem Gummi oder Seegrasextrakten stammend, zugefügt, die Mengenverhältnisse betrugen wieder 50/50 an MFC/Zusatz, die Filme wurden bei 60°C getrocknet. Die
30 Ergebnisse sind in Tabelle VII aufgeführt.

Tabelle VII

Probe	Zusatz	Viskosität Original Dispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹	Viskosität Redispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹
5			
1	Pectin	197	180
2	Gummi	172	258
10			
3	Gummi- arabicum	197	191
4	Agar Seegrasextract	250	133
15			
5	Na-Carboxy- methylcellulose (mittlere Viskosität)	416	496
6*	Hydroxyäthyl- cellulose (hohe Viskosität)	156	148

20

* Diese Probe hatte einen Gesamtgehalt von 2%-Feststoffen - 1 % MFC,
1% Hydroxyäthylcellulose.

Sämtliche obigen Zusätze waren wirkungsvoll. Die einfachen
25 Gummisorten mit niedrigem Molekulargewicht (Proben 1 bis
4) waren insofern die besten, da die Viskosität von MFC
Zusatz nicht beeinflusst wurde. Bei den polymeren Gummi-
typen (Proben 5 und 6) überlagerte deren Viskosität die
der MFC.

30

Beispiel 9

Verschiedene organische Verbindungen wurden 2%igen MFC-
Dispersionen im Verhältnis 50/50 von MFC/Zusatz zugefügt
und die Filme bei 60°C getrocknet. Die Ergebnisse sind in
35 Tabelle VIII festgehalten.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle VIII

Probe	Zusatz	Viskosität Original Dispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹	Viskosität Redispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹
5			
1	Dimethylacetamid	172	208
2	Dimethylsulfoxid	171	289
3	Triäthanolamin	185	258

10

Die aprotischen Lösungsmittel, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid, waren wie Triäthanolamin wirkungsvoll und erzielten ausgezeichnete MFC-Redispersionen durch Komplexbildung mit der Cellulose.

15

Beispiel 10

In diesem Beispiel wurden quaternäre Ammoniumverbindungen, wie sie die US-PS 41 44 122 beschreibt, als Zusatz verwendet. Es handelte sich dabei quaternäre Amine von Fettsäuren, die in Mengen von weniger als 0,2 Gew.% an MFC bis zu einem Gewicht, das der Menge an MFC entspricht, eingesetzt wurden. Die Ergebnisse waren wie folgt:

20

Tabelle IX

25

Probe	MFC/ quaternäre Amine	Viskosität Original Dispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹	Viskosität Redispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹
30			
1	99.8/0.2	203	46
2	98/2	205	53
3	91/9	187	68
4	83/17	192	93
5	50/50	219	226

35

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Die Ergebnisse zeigen, daß nur bei einem Mengenverhältnis von 50/50 an MFC/quaternärem Amin ein redispersibles Produkt resultierte. In der Praxis heißt das, daß die Menge an quaternärem Amin mindestens 75 Gew.% der des MFC betragen sollte.

Beispiel 11

In diesem Beispiel wurden anstelle der getrockneten Filme der MFC-Proben die ursprünglichen 2%igen Dispersionen mit und ohne Zusatz unter Verwendung eines Laboratoriums-Sprühtrockner bei einer eingestellten Einlaßtemperatur von 200°C sprügetrocknet. Das Material wurde in eine Hochgeschwindigkeitsturbine mit einer Menge von 50 ml/min eingepumpt, die Auslaßtemperatur betrug dabei 67°C.

Die Viskositäten wurden wie in den vorhergehenden Beispielen vor und nach dem Trockenvorgang gemessen. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle X.

Tabelle X

20.	Probe	Zusatz	Viskosität Original Dispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹	Viskosität Redispersion MPa·s, 1000 sec ⁻¹
25	1	100 MFC (kein Zusatz)	195	4
	2	Sucrose 66.7/33.3	195	70
	3	50/50	195	199
30	4	Glycerin 66.7/33.3	193	9
	5	50/50	193	103
	6	Propylenglycol 66.7/33.3	193	4
	7	50/50	193	16

F.W.Herrick 22

R 100 EP

- Die Vergleichsproben (1) der sprühgetrockneten MFC ohne Zusatz zeigt in der Tat keine Viskosität, was eine wesentlich schärfere Trocknung gegenüber dem Film bei 60°C anzeigt. Der Zusatz an Sucrose im Verhältnis 50/50 zeigte die größte Wirkung. Bei der Probe mit Glycerin und Mengenverhältnis 66.7/33.3 und den beiden Propylenglycoltests ergaben sich starke Verluste durch die Flüchtigkeit im Trockner.
- 10 Der Zusatz kann der mikrofibrillierten Cellulose zugemischt oder in ihr gelöst werden, er kann auch der Cellulosepulpe vor der Mikrofibrillierung zugefügt werden, die vorzugsweise davor nicht getrocknet worden ist. Ältere Arbeiten haben gezeigt, daß niemals-getrocknete Pulpen auf die Homogenisierung mehr ansprechen als getrocknete Pulpen. Das Trocknen der Pulpe mit dem vorliegenden Zusatz entspricht einem fünffachen Durchgang durch den Homogenisator. Dies wird in dem folgenden Beispiel verdeutlicht.
- 20 Beispiel 12
- Proben an gebleichter Sulfitpulpe mit einer Konsistenz von 30%, die zuvor nicht getrocknet worden waren, wurden mit einem trockenen Zusatz entweder im Verhältnis 67/33 oder 50/50 versehen, im Falle des Vergleichs wurde dieser weggelassen. Die Pulpe und der Zusatz wurden gründlich gemischt, bei 60°C getrocknet und im trockenen Zustand auf eine Faserlänge von 0,7 mm geschnitten. Die 2% an Cellulosepulpe enthaltenden Aufschlammungen wurden wie im Beispiel 1 mikrofibrilliert, in dem man sie 2 bis 10 mal den Homogenisator passieren ließ. Aus der mikrofibrillierten Cellulose wurden dann Filme hergestellt und diese wie oben beschrieben bei 60°C getrocknet. Die Tabelle XI zeigt die Viskosität der ursprünglichen MFC-Dispersionen nach einer Reihe von Durchgängen durch den Homogenisator.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Ferner sind die Viskositätswerte angegeben nach dem Trockenvorgang und dem Redispergieren der Proben mikrofibrillierter Cellulose, die 10 mal den Homogenisator passiert hat.

5

Tabelle XI

Probe	MFC/Zusatz	Viskosität Original Dispersion MPa*s, 1000 sec ⁻¹	Viscosität Redisperion MPa*s, 1000 sec ⁻¹
10	1	100 MFC	
		5 pas	
		10 pass	20-30
	2	Sucrose	
		66/33	
		5 pass	
		10 pass	131
15		50/50	
		2 pass	
		5 pass	
		10 pass	244
	3	Glycerin	
		77/23	
		5 pass	
		10 pass	127*
20		81/19	
		5 pass	
		10 pass	78*

* Der Verlust an Glycerin beim Trocknen veränderte das Gewichtsver-
 25 hältnis von MFC/Glycerin von 67/33 auf 77/23 und von 75/25 auf
 81/19.

Die obige Tabelle zeigt, daß der Zusatz zur Verringerung
 der Homogenisationsenergie um 50% oder mehr beiträgt. Das
 30 bedeutet, beide Proben MFC/Sucrose mit den Mengenverhält-
 nissen 67/33 und 50/50, hergestellt mittels fünf Durch-
 gängen durch den Homogenisator, besaßen eine höhere
 Ursprungsviskosität als die 100%ige mikrofibrillierte
 Cellulose, hergestellt mittels 10 Durchgängen durch den
 35 Homogenisator. Darüberhinaus zeigen die Ergebnisse in

F.W.Herrick 22

R 100 EP

Tabelle XI, daß durch Mischen des Zusatzes mit der Cellulose vor dem Homogenisieren die Spannungen, die durch das Trocknen vor dem Homogenisieren herbeigeführt werden, weitgehend ausgeräumt werden, während die Dispergierbarkeit der Cellulose nach dem Homogenisieren im wesentlichen erhalten bleibt.

F.W.Herrick 22

R 100 EP
Dr.Rl/bk
13. März 1984Patentansprüche

1. Getrocknete, redispergierbare mikrofibrillierte Cellulose,
dadurch gekennzeichnet, daß ihre Viskosität nach der
Redispergation in Wasser 50 bis 75% der Viskosität der
in Wasser dispergierten mikrofibrillierten Cellulose
5 vor dem Trocknen beträgt.
2. Cellulose nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
die Wasserstoffbindungen zwischen den Cellulosefibrillen
verhindernden Zusatz in der Höhe von mindestens der
10 Hälfte des Gewichts an Cellulose.
3. Cellulose nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
der Zusatz eine Polyhydroxyverbindung wie ein Kohlen-
wasserstoff, ein Glycol oder ein Derivat derselben ist.
15
4. Cellulose nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
der Kohlenwasserstoff Sucrose (Rohrzucker) ist und in
der halben bis zweifachen Menge an Cellulosegewicht
vorliegt.
20
5. Cellulose nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
die Polyhydroxyverbindung ein Glycol aus der Gruppe
Äthylen-Propylen-, Dipropylen- oder Butylenglycol ist.
- 25 7. Cellulose nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
der Zusatz ein Alkalisalz von einem Borat, Polyborat,
Phosphat oder Polyphosphat ist.
8. Cellulose nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
30 der Zusatz ein aprotisches Lösungsmittel ist.

F.W.Herrick 22

R 100 EP

9. Verfahren zur Herstellung der Cellulose nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mikro-fibrillierte Cellulose in einer Flüssigkeit suspendiert und in Gegenwart eines die Ausbildung von Wasserstoff-bindungen zwischen den Cellulosefibrillen weitgehend ver-
5 hindernden Zusatzes getrocknet wird.